

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **22 MAI 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Reservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **20 MAI 1999**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **99 06407**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75**  
DATE DE DÉPÔT **20 MAI 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Madame Véronique RENOUS CHAN  
SAINT-GOBAIN RECHERCHE  
Service des Brevets  
39, quai Lucien Lefranc  
93300 AUBERVILLIERS

n° du pouvoir permanent 422-5/S.006 références du correspondant VR2 1999031 FR téléphone 01.48/39.59.54

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire  
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen  
☐ demande initiale  
☐ brevet d'invention

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTI-REFLETS

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

SAINT-GOBAIN VITRAGE

Forme juridique

SOCIETE ANONYME

Nationalité (s)

Française

Adresse (s) complète (s)

18, avenue d'Alsace  
92400 COURBEVOIE

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

VR2 1999031 FR

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

990 6407

TITRE DE L'INVENTION :

SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT  
ANTI-REFLETS

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

SAINT-GOBAIN VITRAGE  
18, avenue d'Alsace  
92400 COURBEVOIE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

ANDERSON Charles  
39, boulevard de la Paix  
92400 COURBEVOIE

NADAUD Nicolas  
63, avenue Pasteur  
94250 GENTILLY

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 20 mai 1999

Véronique **RENOUS CHAN**  
Pouvoir 422-5/S.006

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
p 23, 24			R.M.	26-07-1998	DP 02 AOUT 1999

## **SUBSTRAT TRANSPARENT A REVETEMENT ANTI-REFLETS**

5

L'invention concerne les substrats transparents à base de polymère(s) organique(s) ou en verre, qui sont munis d'un revêtement anti-reflets, ainsi que leur mode de fabrication. Elle concerne également leur utilisation, notamment en tant que vitrages. Un revêtement anti-reflets est  
10 usuellement constitué d'un empilement de couches minces interférentielles, en général une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction. Déposé sur un substrat transparent, un tel revêtement a pour fonction d'en diminuer sa réflexion lumineuse, donc d'en augmenter sa transmission lumineuse. Un substrat ainsi revêtu voit  
15 donc s'accroître son ratio lumière transmise/lumière réfléchie, ce qui améliore la visibilité des objets placés derrière lui.

On peut alors l'employer dans de nombreuses applications, par exemple pour protéger un tableau éclairé par une lumière placée derrière l'observateur, ou pour constituer ou faire partie d'une vitrine de magasin,  
20 afin de mieux distinguer ce qui se trouve dans la vitrine, même lorsque l'éclairage intérieur est faible par rapport à l'éclairage extérieur.

Les performances optiques d'un revêtement anti-reflets s'apprécient suivant différents critères. On considère qu'un revêtement anti-reflets est efficace s'il peut abaisser la réflexion lumineuse d'un substrat en verre  
25 clair standard jusqu'à une valeur donnée, par exemple 2%, voire 1% et moins.

La colorimétrie du vitrage ainsi obtenu est également importante : on cherche le plus souvent à ce que le revêtement ne modifie pas substantiellement l'aspect de couleur en réflexion du substrat nu, et,  
30 généralement à ce que cet aspect soit le plus neutre possible.

D'autres critères secondaires peuvent aussi être pris en compte suivant l'application envisagée, notamment la durabilité chimique et/ou mécanique du revêtement ou son éventuelle aptitude à subir sans

détérioration des traitements thermiques. Un autre point important est la faisabilité d'une production industrielle d'un tel revêtement, qui dépend de la technique de dépôt utilisée, du coût et de la nature des matériaux constitutifs de l'empilement, du temps de cycle nécessaire à la production  
 5 du revêtement, de la taille et de la forme du substrat, ... .

L'optimisation, sur le plan optique au moins, des épaisseurs et des indices de réfraction des couches de revêtement anti-reflets a fait l'objet de nombreuses publications. En ce qui concerne les revêtements anti-reflets à quatre couches, qui offrent un bon compromis entre l'effet anti-reflets  
 10 voulu du produit et son coût de fabrication, on peut par exemple citer le brevet US-3 432 225, décrivant des empilements du type  $(\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2)_2$ , le brevet US-3 565 509 décrivant des empilements du type  $(\text{CeO}_2/\text{MgF}_2)_2$  ou  $(\text{CeO}_2/\text{SiO}_2)_2$  ou encore la publication « All-oxide broadband antireflection coating ... » de M. Buehler and al. du 15 août 1998 (vol. 27 – n° 16 –  
 15 Applied Optics) décrivant des empilements  $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)_2$ .

Ce dernier type d'empilement est intéressant, car il utilise comme matériau constitutif des couches à haut indice de l'oxyde de titane, qui a effectivement un indice de l'ordre de 2,45. Ce matériau présente l'avantage de pouvoir être déposé, de manière connue, par une technique de  
 20 pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, dans une atmosphère d'oxygène, à partir de cibles de titane disponibles commercialement à faible coût. Son utilisation n'est cependant pas dénuée d'inconvénients : si son incorporation dans un revêtement anti-reflets permet tout à fait d'atteindre des niveaux de réflexion très faibles,  
 25 en revanche il n'est pas optimal en ce qui concerne la « stabilité » de l'aspect en réflexion du substrat revêtu. On entend par là deux choses :

➤ d'une part, la stabilité en fonction de l'angle d'incidence. En effet, il est préférable que les modifications d'intensité de réflexion et de teinte en réflexion soient les moins importantes possibles quand on passe d'un  
 30 angle d'incidence normal au vitrage à un angle d'incidence plus rasant (ou plus généralement d'un angle d'incidence donné correspondant à l'angle d'incidence le plus probable avec lequel le vitrage va être vu par rapport à

un angle d'incidence qui s'en éloignerait),

- > d'autre part, la stabilité en fonction des variations des épaisseurs des couches, à angle d'incidence fixe. Il est également important que l'aspect en réflexion reste quasiment inchangé, même si l'on doit admettre, selon  
5 les outils de production à disposition, une certaine tolérance sur les épaisseurs et/ou les indices des couches effectivement déposées.

L'invention a alors pour objet la mise au point d'un nouveau type de revêtement anti-reflets qui pallie ces inconvénients en étant plus performant optiquement; et notamment en conférant au substrat revêtu  
10 une plus grande « stabilité » de son aspect en réflexion dans l'acceptation du terme telle que décrite plus haut. Elle a notamment pour objet la mise au point d'un nouveau type de revêtement anti-reflets conciliant mieux les performances optiques et les exigences de faisabilité industrielle et économique pour ce type de produit.

15 L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement anti-reflets fait d'un empilement de couches minces d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, et de préférence à base de matériaux diélectriques. Dans cet empilement, au moins une des couches minces à  
20 fort indice comprend de l'oxyde de titane qui est modifié de façon à abaisser son indice de réfraction à une valeur d'au plus 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,38 ou d'au plus 2,35 et de préférence jusqu'à des valeurs comprises entre 2,25 et 2,35 ou 2,25 et 2,38 à une longueur d'onde de 580 nm.

25 Modifier ainsi l'oxyde de titane s'est avéré très avantageux : en abaissant son indice, on s'est rendu compte qu'on améliorerait significativement la « stabilité » de l'aspect en réflexion du substrat revêtu telle qu'elle a été décrite plus haut. Or la stabilité vis-à-vis de l'angle d'incidence est de plus en plus requise pour toutes sortes d'applications,  
30 tout particulièrement, par exemple, quand il s'agit d'écrans de visualisation ou de parebrise de véhicules. Quand à la stabilité vis-à-vis des tolérances d'épaisseurs, elle permet, avec des outils de production



standard, d'augmenter la productivité en diminuant le taux de rebut des substrats non conformes optiquement au cahier des charges. Garder l'oxyde de titane plutôt que de le remplacer par un tout autre matériau permet en outre de conserver l'avantage d'une technologie de dépôt bien connue pour ce type de matériaux. Pour obtenir cette modification, l'invention propose, de manière non limitative, quatre variantes de réalisation qui sont alternatives ou cumulatives.

La première variante consiste à modifier chimiquement l'oxyde de titane par incorporation d'azote. On obtient ainsi un oxynitrure de titane avec un taux de nitruration pouvant varier entre 1 et 20% atomique, que l'on peut ajuster pour obtenir l'abaissement d'indice de réfraction recherché. Cette nitruration peut être contrôlée en choisissant un mode de dépôt par pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique, à partir de cibles en titane dans une atmosphère réactive contenant à la fois  $O_2$  et  $N_2$  dans des proportions définies de façon appropriée. On peut ainsi obtenir de l'oxyde de titane nitruré présentant un indice de réfraction d'environ 2,35 à 550 nm pour un ratio  $N_2/(N_2+O_2+Ar)$  d'environ 17% en volume dans la chambre de dépôt, (un ratio, mesuré en pourcentage volumique,  $N_2/O_2$  dans la chambre de dépôt qui varie entre 0,2 et 1,8 permet d'ajuster l'indice de réfraction à des valeurs de l'ordre de 2,31 à 2,41). Un avantage subsidiaire de cette variante est que le  $TiO_xN_y$  a une vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique réactive sensiblement supérieure à celle du  $TiO_2$ . Le  $TiO_xN_y$  formé n'est quasiment pas absorbant, et présente une absorption lumineuse inférieure à 2%, contrairement au  $TiN$ .

La seconde variante consiste encore en une modification chimique de l'oxyde de titane, par incorporation d'au moins un métal « dopant »  $Me$  dont l'oxyde a un indice inférieur à celui de l'oxyde de titane, notamment un indice d'au plus 2,3 et de préférence compris entre 1,90 et 2,2. Le terme « dopant » n'a pas ici la signification qu'il peut avoir dans le domaine des semi-conducteurs. Il s'agit juste de souligner qu'il s'agit d'un métal minoritaire, et même largement minoritaire, par rapport au titane, avec lequel il forme un oxyde mixte.

Ce métal dopant Me est de préférence choisi parmi l'un au moins des métaux suivants : Ta, Zr, Sn, In, Zn.

Avantageusement, le pourcentage atomique du métal ou des métaux dopants Me par rapport au titane dans la couche  $\Sigma\text{Me}/\text{Ti}$  est d'au plus 40%, notamment d'au plus 35 ou 30% par angle compris entre 0,1 et 20% et de préférence entre 2 et 10%. En fait, le taux de Me dans l'oxyde de titane est modulé de façon à obtenir l'indice de réfraction final recherché, tout comme le taux de nitruration de la variante précédente. Si on choisit encore un mode de dépôt par pulvérisation cathodique, on peut par exemple utiliser un dépôt réactif en présence d'oxygène à partir de la cible de titane alliée avec le ou les métaux dopants Me dans des proportions appropriées (ces proportions étant voisines de celles que l'on retrouve dans la couche). Une autre possibilité consiste à utiliser une cible en titane pur recouvert partiellement du métal « dopant » sous forme métallique.

On peut noter que dans cette variante, la présence du métal dopant dans l'oxyde de titane peut non seulement affecter son indice de réfraction mais aussi lui conférer une fonctionnalité supplémentaire. Ainsi, la présence de cérium peut conférer à la couche, et donc au revêtement dans son ensemble, des propriétés de filtration des rayons ultraviolets. Tout comme dans le cas d'une nitruration, un tel « dopage » de l'oxyde de titane permet également d'augmenter la vitesse de dépôt de la couche quand on choisit un mode de dépôt par pulvérisation cathodique. Plus le métal « dopant » présente un rendement de pulvérisation élevé et plus le gain en vitesse de dépôt est notable. Par ordre d'augmentation croissante de vitesse de dépôt, on peut citer Zr, puis Ta, puis Zn puis Sn.

La troisième variante consiste à modifier l'oxyde de titane physiquement, dans sa structure, notamment par abaissement de sa densité, augmentation de sa porosité. On peut ajuster les paramètres de dépôt de la couche, notamment par exemple la pression à laquelle on effectue le dépôt par pulvérisation cathodique réactive de l'oxyde de titane, pour obtenir une couche dont la densité n'est, par exemple, que de 80 à 95% de sa densité théorique, celle qui correspond à l'indice standard de

l'oxyde de titane, à savoir environ 2,45. Cette solution est techniquement avantageuse puisqu'elle permet d'utiliser des cibles de titane standard.

La quatrième variante consiste à intégrer la couche d'oxyde de titane dans un multicouche à haut indice, associant à la couche d'oxyde de titane au moins une autre couche d'indice élevé mais cependant d'au plus 2,3, de façon à abaisser l'indice de réfraction « global » ou « moyen » dudit multicouche. Dans ce cas de figure, on peut donc continuer d'utiliser des couches de  $\text{TiO}_2$  standard d'indice supérieur à 2,35, mais en transformant la couche à haut indice en une superposition de couches de matériaux différents. On obtient donc un multicouche à haut indice, dont l'indice global est inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  standard et qui peut se calculer en faisant le rapport de la somme des épaisseurs optiques de toutes les couches faisant partie du multicouche sur la somme de leurs épaisseurs physiques. Pour atteindre l'indice de réfraction « global » voulu, on a ici la possibilité à la fois de sélectionner l'épaisseur physique de chacune des couches, et l'indice de chacune d'elles, mis à part celle à base de  $\text{TiO}_2$ . Pour que cette multicouche à haut indice ait un rôle optique équivalent à celui rempli par la monocouche usuelle, on confère à celle-ci de préférence une épaisseur optique globale identique. Cela signifie que l'on est conduit à utiliser dans ces multicouches des couches de  $\text{TiO}_2$  plus minces que les épaisseurs requises quand elles sont utilisées en monocouche. C'est un point avantageux sur le plan industriel, car l'oxyde de titane tend à avoir des vitesses de dépôt peu élevées par pulvérisation cathodique.

La ou les autres couches du multicouche ont de préférence un indice de réfraction compris entre 1,9 et 2,2. Elles sont notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) du type oxyde de tantale  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , de zirconium  $\text{ZrO}_2$ , d'étain  $\text{SnO}_2$ , d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , de zinc  $\text{ZnO}$  ou à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou d'aluminium  $\text{AlN}$ .

On a vu que le choix de l'un ou l'autre de ces matériaux pouvait être dicté par leur nature et/ou par leur vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique, supérieure à celle de  $\text{TiO}_2$ . En outre, tout comme dans le cas de la seconde variante, cette ou ces couches supplémentaires peuvent

conférer une fonctionnalité supplémentaire à l'empilement.

Toujours dans le contexte de cette quatrième variante, une configuration particulière s'est révélée propice à une stabilité de l'aspect en réflexion : il s'agit de la configuration où le multicouche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux  
 5 couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat. Cela signifie que si l'une des couches est la  $n^{\text{ième}}$  en comptant à partir du substrat et que la suivante est la  $(n+1)^{\text{ème}}$ , la différence d'indices  $\Delta i$  égale à l'indice de  $n^{\text{ième}}$  couche moins l'indice de la  
 10  $(n+1)^{\text{ème}}$  couche est négative, donc, plus simplement que c'est la couche qui a l'indice le plus élevé (en l'occurrence celle en  $\text{TiO}_2$ ) qui est la plus éloignée du substrat.

De même, une configuration préférée, qui peut être cumulée à la configuration ci-dessus, consiste en ce que, en valeurs absolues, ces deux  
 15 couches contiguës présentent une différence d'indices  $\Delta i$  compris entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4. Il sera en effet d'autant plus facile d'abaisser l'indice global de la multicouche que l'on choisit un matériau à associer au  $\text{TiO}_2$  dont l'indice se démarque sensiblement de celui du  $\text{TiO}_2$ .

20 Selon l'invention, les couches à faible indice du revêtement anti-reflets ont un indice de réfraction compris entre 1,30 et 1,65. Avantageusement, il peut s'agir d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , ou de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, et  
 25 éventuellement halogénés en ce qui concerne les oxydes (fluorés).

On peut ainsi prévoir qu'au moins une des couches à bas indice de l'empilement anti-reflets soit à base d'un mélange d'oxyde de silicium et d'aluminium, (éventuellement fluoré), notamment la dernière couche de l'empilement : une telle couche d'oxyde « mixte » présente en effet une  
 30 durabilité, notamment chimique, meilleure qu'une couche de  $\text{SiO}_2$  pure. On sélectionne le taux optimal d'aluminium dans la couche pour obtenir cette meilleure durabilité, sans cependant trop augmenter l'indice de réfraction de la couche par rapport à de la silice pure, pour ne pas affecter

les propriétés optiques de l'anti-reflets, l'oxyde d'aluminium ayant en effet un indice d'environ 1,60 à 1,65, supérieur à celui de  $\text{SiO}_2$  qui est d'environ 1,45. Le pourcentage atomique préféré de Al par rapport à Si est de par exemple 5 à 20%, notamment d'environ 8 à 12%, notamment d'environ 10%. Il n'est pas exclu que l'une des couches au moins, dite à bas indice, dans l'empilement soit en fait un « multicouche » à bas indice, de manière similaire à la « multicouche » à haut indice de la quatrième variante exposée plus haut.

Selon l'invention, le revêtement anti-reflets peut être sous forme d'un empilement de type (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n=2$  ou 3.

Le cas où  $n$  est égal à 2 correspond ainsi à un revêtement anti-reflets à quatre couches. Avantageusement, leurs épaisseurs optiques sont (les couches étant comptées à partir du substrat) :

➤ pour la première couche, à fort indice : environ  $\lambda/15$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 18 à 22 nm, (avec par exemple un indice de réfraction d'environ 2,00).

➤ pour la seconde couche, à faible indice : environ  $\lambda/11$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 32 à 38 nm, (avec par exemple un indice de réfraction d'environ 1,48).

➤ pour la troisième couche, à fort indice : environ  $\lambda/2$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 105 à 125 nm, (avec par exemple un indice de réfraction de 2,45).

➤ pour la quatrième couche, à faible indice : environ  $\lambda/4$  avec  $\lambda = 580$  nm, donc environ 80 à 90 nm, (avec par exemple un indice de réfraction de 1,48).

(Il est bien entendu qu'ici et dans toute la suite du texte, « couche » peut signifier « multicouche » et que dans ce dernier cas, son épaisseur optique est la somme des épaisseurs optiques de couches qui la composent).

Une autre possibilité consiste à remplacer dans l'empilement décrit ci-dessus une des séquences (couche à haut indice / couche à bas indice)

par une unique couche à indice « intermédiaire », indice par exemple compris entre 1,65 et 1,85, de préférence d'environ 1,75 à 1,80. De préférence, c'est la première séquence à compter du substrat qui peut ainsi être remplacée, l'épaisseur optique de la couche à indice

5. intermédiaire pouvant être d'environ 80 à 120 nm.

Une telle couche à indice intermédiaire a un effet optique très similaire à celui d'une séquence couche haut indice / couche bas indice, et présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est avantageusement à base d'un mélange d'oxyde de silicium et d'étain, de silicium et de zinc, de silicium et de titane, ou

10 encore à base d'oxynitrure de silicium ou d'aluminium. La proportion relative entre les différents constituants de ces matériaux permet d'ajuster l'indice de réfraction de la couche.

On peut utiliser une technique de pulvérisation cathodique réactive utilisant respectivement, une cible à base de l'alliage voulu en

15 présence d'oxygène et éventuellement d'azote dans le cas d'une couche d'oxyde mixte, une cible de silicium ou d'aluminium en présence d'un mélange  $O_2/N_2$  dans des proportions appropriées dans le cas de couches  $SiO_xN_y$  ou  $AlO_xN_y$ . En adaptant les conditions de dépôt, on peut en effet

20 faire varier l'indice de couches de  $SiO_xN_y$  dans une gamme allant de 1,46 à 2,1 et l'indice des couches de  $AlO_xN_y$  dans une gamme allant de 1,65 à 2,1.

Il existe aussi des oxydes simples compatibles avec la gamme d'indice recherchée, et que l'on peut déposer par pulvérisation cathodique

25 réactive, comme certains oxydes de terre rare ( $La_2O_3$ ) ou apparentés ( $Y_2O_3$ ), mais le coût des cibles est élevé.

En ce qui concerne des couches à haut indice, mis à part celles à base de  $TiO_2$  modifié selon l'invention, qui peuvent faire partie du revêtement, elles ont de préférence un indice d'au moins 1,9 à 2,0 et

30 notamment compris entre 1,9 et 2,2. Il peut s'agir des oxydes cités du type  $ZnO$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ . Il peut aussi s'agir de nitrure de silicium ou d'aluminium. Ces derniers matériaux à base de nitrure ont un atout supplémentaire : ils permettent de faire barrière efficacement à la

migration d'espèces du type alcalins susceptibles de migrer du verre, quand le substrat est de type verrier, et ils sont également une barrière efficace vis-à-vis de l'oxydation : utilisés dans une configuration appropriée, ces matériaux faisant partie intégrante du revêtement peuvent  
5 aussi lui conférer une capacité à résister sans détérioration à des traitements thermiques, notamment du type recuit, trempe, bombage quand le substrat porteur est en verre. Sinon, il est possible de déposer le revêtement sur le substrat verrier une fois que celui-ci a subi son traitement thermique, une fois recuit, trempé et/ou bombé.

10 A noter cependant que l'invention s'applique également aux substrats dits plastiques à base de polymère(s) organique(s) comme les substrats rigides à base de polycarbonate tel que le polyméthacrylate de méthyle PMMA. Il peut aussi s'agir de substrats plastiques « souples », que l'on vient ensuite appliquer, une fois fonctionnalisés sur une face par le  
15 revêtement anti-reflets, à un substrat rigide du type verre par exemple.

Par ailleurs, on peut noter que l'oxyde de titane modifié de différentes façons conformément à l'invention peut également être utilisé avantageusement dans des revêtements multicouches autres que des revêtements anti-reflets. Il peut tout particulièrement être incorporé  
20 comme couche de diélectrique dans des empilements de couches de type bas-émissive, ou anti-solaire, utilisant une ou plusieurs couches fonctionnelles en métal du type Ag ou en nitrure de métal du type TiN associés à des couches en matériau diélectrique. Ces types d'empilement sont par exemple décrits dans les brevets EP - 718 250, EP - 638 528, EP  
25 - 638 527, EP - 650 938 et, en ce qui concerne les empilements bas-émissifs, commercialisés sous la dénomination « Planitherm » par Saint-Gobain Vitrage.

De préférence, chacune des faces du substrat à traiter comporte un revêtement anti-reflets selon l'invention, pour obtenir l'effet anti-reflets  
30 maximal. On a vu que les matériaux impliqués dans le revêtement anti-reflets sont généralement des matériaux diélectriques. Il est cependant possible qu'ils soient au moins légèrement conducteurs, par exemple en dopant de manière connue un oxyde métallique de l'empilement, ce qui

permet de conférer éventuellement à l'ensemble du revêtement une fonctionnalité anti-statique supplémentaire (par exemple  $\text{SnO}_2$  dopé avec du fluor ou de l'antimoine,  $\text{ZnO}$  dopé avec Al).

L'invention a aussi pour objet les vitrages incorporant les substrats revêtus, qu'ils soient monolithiques, feuilletés, ou multiples à lame(s) de gaz intercalaire(s). Ces vitrages peuvent être utilisés aussi bien en tant que vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment qu'en tant que verre de protection d'objet du type tableau, vitrine, mobilier verrier comme un comptoir ou une vitrine réfrigérée, qu'en tant que vitrages automobiles du type parebrise feuilleté, miroirs, écrans anti-éblouissement pour ordinateurs, verre décoratif, tout type d'écrans de visualisation.

Le vitrage incorporant le substrat à revêtement anti-reflets selon l'invention peut présenter des propriétés additionnelles intéressantes. Ainsi, il peut s'agir d'un vitrage à fonction de sécurité, comme des vitrages feuilletés commercialisés par Saint-Gobain Vitrage, sous le nom de Stadip, ou de vitrages trempés comme les glaces trempées commercialisées par Saint-Gobain Vitrage sous le nom de Sekurit. Il peut aussi s'agir de vitrages anti-effraction, comme ceux commercialisés par Saint-Gobain Vitrage sous le nom de Contrasonor (doubles vitrages) ou Phonip (vitrages feuilletés), ou encore de protection vis-à-vis du feu (pare-flamme ou coupe-feu).

Le vitrage peut aussi être choisi tel que sur le substrat déjà muni de l'empilement anti-reflets ou sur l'une des faces des autres substrats constitutifs du vitrage, est déposée une couche (ou un empilement de couches) à fonction spécifique, par exemple anti-solaire ou absorbant thermiquement, comme des couches en nitrure de titane (comme décrites dans les brevets précités), ou encore des couches telles que celles commercialisées sous le nom de Cool-lite ou Antélio ou Cool-lite K par Saint-Gobain Vitrage, ou encore à fonction anti-ultraviolets, anti-statique (du type couche d'oxyde métallique dopé légèrement conductrice), bas-émisive, comme les couches à base d'argent du type Planitherm (décrites par exemple dans les brevets précités), ou d'oxyde d'étain dopé du type EKO commercialisées par Saint-Gobain Vitrage. Dans le cas d'une couche



à fonction anti-statique, il est préférable que celle-ci soit disposée sur la face du substrat muni de l'empilement anti-reflets. La couche peut aussi être prévue chauffante (du type couche de métal avec amenées de courant adéquates), ce qui peut être intéressant notamment pour les vitrines

5 réfrigérées, pour éviter le dépôt de buée à leur surface. Il peut aussi s'agir de couche à propriétés anti-salissures comme une très fine couche de  $\text{TiO}_2$  (décrite par exemple dans les brevets WO - 97/10186 ET WO - 97/10185) ou encore une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou hydrophile à fonction anti-buée. Comme exemple de couche hydrophobe,

10 on pourra se reporter à la couche à base d'organo-silane fluoré décrite dans les brevets US-5 368 892 et US-5 389 427. Ces couches peuvent être déposées sur le revêtement anti-reflets ou directement sur le substrat si son autre face n'est pas traitée par un revêtement anti-reflets.

Il peut aussi s'agir d'une couche d'argenture à fonction miroir.

15 Toutes les configurations sont possibles. Ainsi, dans le cas d'un vitrage monolithique à fonction miroir, on a intérêt à déposer le revêtement anti-reflets en face 1 (c'est-à-dire du côté où se trouve le spectateur) et la couche d'argenture en face 2 (c'est-à-dire du côté où le miroir est accroché à une paroi), l'empilement anti-reflets de l'invention évitant ainsi le

20 dédoublement de l'image réfléchie.

Dans le cas d'un double-vitrage, (où l'on numérote conventionnellement les faces des substrats verriers en commençant par la face la plus extérieure), on peut ainsi disposer l'empilement anti-reflets usuellement en face 1, et les autres couches fonctionnelles en face 2 pour

25 un anti-ultraviolets ou un anti-solaire, 3 pour une couche bas-émissive. Dans un double-vitrage, on peut ainsi avoir au moins un empilement anti-reflets sur l'une des faces des substrats et au moins une autre couche ou un autre empilement de couches apportant une fonctionnalité supplémentaire. Le double-vitrage peut aussi comporter plusieurs

30 revêtements anti-reflets, notamment au moins en face 2 ou 3.

Pour un vitrage monolithique, on peut prévoir de déposer une couche à fonction anti-statique, associée à un second empilement anti-reflets.

De même, le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair, du type de celui commercialisé par Saint-gobain Vitrage sous l'appellation *Diamant*,  
 5 ou clair du type Planilux ou teinté du type Parsol, deux produits commercialisés par Saint-Gobain Vitrage. Il peut être lui-même filtrant vis-à-vis du rayonnement du type ultraviolet. Le ou les substrats peuvent avoir subi des traitements thermiques, une trempe, un bombage ou même un pliage, c'est-à-dire un bombage avec un très petit rayon de courbure  
 10 (application pour les vitrines-comptoirs des magasins en particulier). On a pu vérifier que le revêtement anti-reflet déposé sur un verre extra-clair conférerait au vitrage une visibilité de transmission extraordinaire.

Le substrat peut aussi avoir subi un traitement superficiel, notamment un dépolissage, l'empilement anti-reflets pouvant être déposé  
 15 sur la face dépolie ou sur la face opposée.

Le substrat, où l'un de ceux avec lequel il est associé, peut être aussi du type verre décoratif, imprimé, ou sérigraphié.

Un vitrage particulièrement intéressant incorporant le substrat à revêtement anti-reflets selon l'invention est le suivant : il s'agit d'un  
 20 vitrage comportant une structure feuilletée avec deux substrats verriers associés par une feuille de polymère d'assemblage du type polyvinylbutyral. Au moins un des substrats et de préférence les deux, est muni du revêtement anti-reflets selon l'invention, de préférence en face extérieure, notamment selon la séquence : revêtement anti-  
 25 reflets/verre/PVB/verre/revêtement anti-reflets

Cette configuration, notamment avec les deux substrats bombés et/ou trempés, permet l'obtention d'un vitrage automobile, et notamment d'un parebrise, très avantageux : en effet, les normes imposent dans les automobiles des parebrises à haute transmission lumineuse, d'au moins  
 30 75% en incidence normale. Grâce à l'incorporation de revêtements anti-reflets dans une structure feuilletée de parebrise usuelle, la transmission lumineuse du vitrage s'en trouve augmentée, ce qui permet d'abaisser légèrement sa transmission énergétique tout en étant encore aux normes

en terme de transmission lumineuse. On peut ainsi augmenter l'effet anti-solaire du parebrise, par exemple par absorption des substrats en verre. Concrètement, on peut ainsi faire passer la valeur de réflexion lumineuse d'un parebrise feuilleté standard de 8 à moins de 1%, tout en baissant sa transmission énergétique de 1 à 10% par exemple en la faisant passer de 85 à 81%. On peut ainsi utiliser des verres plus teintés, donc plus anti-solaires, tout en compensant la chute en transmission lumineuse induite grâce au revêtement anti-reflets.

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement anti-reflets. Un procédé consiste à déposer l'ensemble des couches, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène, les couches de nitrure en présence d'azote, les couches d'oxynitrure en présence d'azote et d'oxygène.

Un autre choix peut consister à déposer tout ou partie des couches de l'empilement, notamment la ou les premières couches, par une technique de pyrolyse de précurseurs adaptés.

Quel que soit le mode de réalisation choisi, l'invention permet la fabrication de substrats qui, une fois fonctionnalisés avec les empilements anti-reflets décrits plus haut, présentent une réflexion lumineuse  $R_L$  d'au plus 2 et même d'au plus 1% à incidence normale (bien sûr, en modifiant de manière appropriée les épaisseurs optiques de couches de l'empilement, on peut aussi choisir de minimiser la réflexion lumineuse à un angle d'incidence non normal, ce qui est par exemple intéressant dans le cas d'une application à un parebrise qui se trouve incliné par rapport à la verticale d'environ 65°.

De même, leur colorimétrie en réflexion est particulièrement stable comparée à des revêtements anti-reflets connus, notamment ceux utilisant du  $\text{TiO}_2$  standard comme matériau à haut indice. Ainsi, même quand la minimisation de la réflexion lumineuse est optimisée à l'incidence normale, la valeur de réflexion et la teinte en réflexion sont peu modifiées même quand le substrat est observé à des angles d'incidence

différents sensiblement de la normale.

Tout particulièrement, les signes de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) restent inchangés même à incidence défavorable, notamment rasante. Le maintien des signes de «  $a^*$  et  $b^*$  » traduit qu'il n'y a pas de « basculement » d'une teinte à une autre, notamment d'une teinte favorable dans les bleus ou bleu-vert ( $a^*$  et  $b^*$  tous les deux négatifs) vers une teinte moins favorable (où  $a^*$  et/ou  $b^*$  deviendraient positifs, correspondant à des teintes jaunes, violettes ou rouges). On limite également toute augmentation de la saturation  $C^*$ , caractéristique rendant compte de l'intensité de la couleur ( $c^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ )

Les revêtements anti-reflets de l'invention autorisent en outre des tolérances sur les épaisseurs des couches qui les constituent, de l'ordre de par exemple  $\pm 2\%$ , sans modification notable de son aspect en réflexion, avec là encore une conservation des signes de  $a^*$  et  $b^*$  (avec, pour donner des ordres de grandeur, des différences dans des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  notées  $\Delta a_k$  et  $\Delta b^*$  d'au plus 2 en valeurs absolues).

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures 1 à 4.

Les figures 1 à 4 très schématiques représentent en coupe un substrat surmonté d'un empilement anti-reflets selon l'invention (les proportions entre l'épaisseur du substrat et celles des couches n'ont pas été respectées pour en faciliter la lecture). En fait, chacune des faces du substrat est munie d'un empilement identique, mais un seul empilement a été représenté pour plus de clarté. L'utilisation d'un revêtement sur chacune des faces du substrat a été effectué sur l'ensemble des exemples qui suivent, concernant plutôt des vitrages destinés à équiper de bâtiments.

On précise que dans ces exemples, les dépôts successifs de couches minces se font par pulvérisation cathodique réactive assistée par champ magnétique, mais pourraient être réalisés par toute autre technique sous vide ou du type pyrolyse permettant une bonne maîtrise des épaisseurs de couches obtenues.

Les substrats sur lesquels sont déposés les revêtements anti-reflets sont des substrats de verre silico-sodo-calcique clair du type Planilux de 4 mm d'épaisseur.

### **EXEMPLE 1**

- 5 Cet exemple est conforme à la figure 1 : il comporte un verre 1 surmonté de l'empilement anti-reflets selon l'invention 6 qui est composé de deux couches minces à haut indice 2, 4 et de deux couches minces à bas indice 3, 5.
- la couche 3 à bas indice est en  $\text{SiO}_2$
  - 10 ➤ la couche 5 à bas indice est un mélange d'oxydes de silicium et d'aluminium  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$  (environ 10% atomique d'Al par rapport à Si).
  - la couche 2 à haut indice est en  $\text{SnO}_2$
  - la couche 4 à haut indice est un oxyde de titane modifié par nitruration partielle selon l'invention, matériau répondant à la formule  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , le taux
  - 15 de nitruration étant ajusté pour atteindre un indice de réfraction d'environ 2,35 à 580 nm soit un ratio en % volumique  $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{O}_2+\text{Ar})$  d'azote d'environ 15 à 20% dans la chambre de dépôt.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe l'indice, l'épaisseur physique et optique des couches de l'empilement :

20

**TABEAU 1**

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
$\text{SnO}_2$ (2)	$\approx 2$	19,2	38
$\text{SiO}_2$ (3)	$\approx 1,45$	37,2	54
$\text{TiO}_x\text{N}_y$ (4)	$\approx 2,35$	118,5	278
$\text{SiAl}_x\text{O}_y$ (5)	$\approx 1,48$	85	126

### **EXEMPLE 2**

- 25 Cet exemple reprend l'empilement de l'exemple 1 en substituant aux couches 2 et 3 comme représenté à la figure 2, une unique couche d'indice

intermédiaire 7 en oxynitrure de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , dont on module le taux d'azote pour ajuster l'indice à une valeur d'environ 1,78.

Le tableau 2 reprend pour cet exemple de revêtement à trois couches les données mentionnées au tableau précédent.

5

**TABLEAU 2**

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
$\text{SiO}_x\text{N}_y$ (7)	1,78	60	107
$\text{TiO}_x\text{N}_y$ (4)	$\approx 2,35$	118,5	278
$\text{SiAl}_x\text{O}_y$ (5)	$\approx 1,48$	85	126

### EXEMPLE 3

10 Cet exemple reprend la configuration d'empilement à trois couches de l'exemple 2, en utilisant un autre type de couche d'oxyde de titane modifié : à la place de la couche 4 en  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ , on utilise ici une couche 4 d'oxyde de titane contenant du tantale dans une proportion en % atomique Ta/Ti dans la couche d'environ 10 à 15%, notamment de 13%  
 15 (on utilise une cible d'alliage Ti-Ta en proportions appropriées), de façon à ce que l'indice de la couche soit d'environ 2,33 à 2,40, notamment de 2,35 (les épaisseurs optiques sont les mêmes qu'à l'exemple 2).

On a donc l'empilement suivant :

20 Verre /  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  /  $\text{Ti-Ta}_x\text{O}_y$  /  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$   
 (1) (7) (4) (5)

On a vérifié que l'oxyde de titane modifié au tantale permettait d'atteindre des vitesses de dépôt 40% supérieures à celles du  $\text{TiO}_2$ .

### EXEMPLE 4

25 Cet exemple est identique à l'exemple 3, mais ici l'oxyde de titane est modifié non par du tantale mais par du zirconium : on a ici une couche 4 de formule  $\text{TiZr}_x\text{O}_y$ , visant à atteindre un indice de réfraction de l'ordre de 2,24 à 2,39, notamment de 2,30, pour un % atomique de Zr dans la

couche d'environ 25 à 30%, notamment de 27%. On a vérifié que l'oxyde de titane ainsi modifié au zirconium présente une vitesse de dépôt 20% supérieure à celle du  $\text{TiO}_2$ .

## 5 **EXEMPLE 5**

Cet exemple est illustré à la figure 3 : il s'agit ici d'un empilement à cinq couches où les couches 2, 3 et 5 sont de même type que celles de l'exemple 1. La différence d'avec cet exemple réside dans le fait que la couche 4 à haut indice est ici remplacée par un bi-couche comprenant la séquence  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  : il s'agit ici de la variante selon l'invention où l'on modifie l'indice de la couche d'oxyde de titane (4b) en l'associant à une couche (4a) d'un matériau rentrant toujours dans la définition d'une couche haut indice (au moins 1,9) mais d'un indice cependant inférieur à celui du  $\text{TiO}_2$  standard. On confère au bi-couche (4a + 4b) une épaisseur optique proche de celle de la couche 4 de l'exemple 1.

Le tableau 3 ci-dessous regroupe les données concernant cet empilement.

**TABLEAU 3**

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
$\text{SnO}_2$ (2)	$\approx 2$	12,5	25
$\text{SiO}_2$ (3)	$\approx 1,45$	29,2	42
$\text{SnO}_2$ (4a)	$\approx 2$	29,6	59
$\text{TiO}_2$ (4b)	$\approx 2,45$	94,4	231
$\text{SiAl}_x\text{O}_y$ (5)	$\approx 1,48$	80,6	119

20

## **EXEMPLE 6**

Cet exemple reprend les données de l'exemple 5 mais en remplaçant le bi-couche 4a-4b par un tri-couche 4c-4d-4e selon la figure 4.

Ce tri-couche est composé de la séquence :

25  $\text{TiO}_2$  /  $\text{SnO}_2$  /  $\text{TiO}_2$   
(4c) (4d) (4e)

Ici, on a donc deux couches de  $\text{TiO}_2$  « standard » encadrant une couche de  $\text{SnO}_2$  d'indice moindre. Là encore, on confère approximativement au tri-couche 4c-4d-4e une épaisseur optique globale voisine de celle du bi-couche de l'exemple 5 ou du monocouche de l'exemple 1, (en fait

5 approximativement une valeur de l'ordre de  $\lambda/2$  avec  $\lambda = 580 \text{ nm}$ ).

Le tableau 4 ci-dessous regroupe les données concernant cet empilement.

**TABLEAU 4**

Verre (1)	Indice	Ep. Physique (nm)	Ep. Optique (nm)
$\text{SnO}_2$ (2)	2	18,5	27
$\text{SiO}_2$ (3)	$\approx 1,45$	33,8	49
$\text{TiO}_2$ (4c)	$\approx 2,45$	33,9	83
$\text{SnO}_2$ (4d)	$\approx 2,00$	32,9	66
$\text{TiO}_2$ (4e)	$\approx 2,45$	32,9	81
$\text{SiAl}_x\text{O}_y$ (5)	$\approx 1,48$	87	129

10 Il est à noter que dans tous les exemples précédents, on peut substituer aux couches 5 de  $\text{SiAl}_x\text{O}_y$  des couches simplement en  $\text{SiO}_2$ , la présence d'aluminium permettant essentiellement d'augmenter la durabilité de la couche et, de fait, de l'empilement dans son ensemble.

De même, la substitution de la première séquence de couches par

15 une couche intermédiaire comme cela a été réalisé à l'exemple 3 peut être également réalisée dans les autres exemples.

Les épaisseurs optiques ont été choisies pour minimiser la réflexion à incidence normale.

A titre de comparaison, on a également réalisé un **exemple**

20 **comparatif 5bis** remplaçant le bi-couche  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  par une monocouche en  $\text{TiO}_2$  standard (indice 2,45) d'épaisseur optique équivalente à celle de la bi-couche (épaisseur optique : 262 nm ; épaisseur physique : 107 nm).

Cet exemple est donc de type :

$\text{Verre}/\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 \text{ standard}/\text{SiAl}_x\text{O}_y$

25 On a alors mesuré les valeurs de  $R_L$  (en %) et de  $a^*$  et  $b^*$  dans le



système de colorimétrie ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) des substrats revêtus selon l'exemple 5 et l'exemple 5bis à différents angles d'incidence  $\alpha$  ( $\alpha = 0$  correspond à une incidence normale).

5 Les résultats sont exposés dans le tableau 5 ci-dessous :

**TABLEAU 5**

	EXEMPLE 5BIS	EXEMPLE 5
<u><math>\alpha = 0</math></u>		
$R_L$	0,80	0,80
$a^*$	-3,00	-3,00
$b^*$	-3,00	-3,00
<u><math>\alpha = 20^\circ</math></u>		
$R_L$	1,04	1,01
$a^*$	-4,46	-4,23
$b^*$	-2,01	-1,45
<u><math>\alpha = 40^\circ</math></u>		
$R_L$	2,52	2,45
$a^*$	-3,20	-2,70
$b^*$	-3,30	-1,00
<u><math>\alpha = 60^\circ</math></u>		
$R_L$	10,75	10,95
$a^*$	+0,47	-0,61
$b^*$	-4,09	0,45
<u><math>\alpha = 70^\circ</math></u>		
$R_L$	24,54	25,04
$a^*$	+1,26	-0,23
$b^*$	-2,76	-0,43

10 Ce que l'on peut déduire de ce tableau est que l'exemple 5 est plus favorable sur le plan colorimétrique que l'exemple 5bis à deux niveaux :

- d'une part, même à angle d'incidence très défavorable ( $\alpha = 60$  ou  $70^\circ$ ),

l'exemple selon l'invention garde des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  inchangées et toutes les deux négatives : on garde un aspect bleuté. Au contraire, on voit que pour l'exemple comparatif,  $a^*$  devient positif, ce qui signifie qu'on bascule vers une autre teinte,

- 5 ➤ d'autre part, il y a une tendance générale, dès que l'on s'écarte de l'incidence normale, à ce que l'exemple selon l'invention, présente, en valeurs absolues, des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  qui diminuent (la saturation  $c^*$  diminue) : on tend donc à se rapprocher de la neutralité en réflexion quand  $\alpha$  augmente, ce qui est favorable car, en parallèle, et cela paraît
- 10 inévitable, la valeur de  $R_L$  tend, elle, à augmenter : le niveau de réflexion global augmentant se trouvant ainsi moins pénalisant, « compensé » en quelque sorte par le gain en neutralité de couleur.

En conclusion, les revêtements anti-reflets selon l'invention sont performants. Ils peuvent être destinés à équiper des bâtiments, à protéger

15 des tableaux. Ils peuvent aussi équiper des écrans de toutes sortes, notamment des écrans d'ordinateur. Dans ce dernier cas, on a généralement un verre d'écran avec « côté utilisateur » un revêtement anti-reflet, et de l'autre côté un autre revêtement anti-reflet qui est également antistatique (par exemple en remplaçant tout une partie d'une couche à

20 haut indice de l'empilement par une couche conductrice du type oxyde d'indium dopé à l'étain ITO). L'empilement peut ainsi commencer par 10 nm d'ITO : il peut donc y avoir de symétrie de structures entre les deux revêtements anti-reflets équipant un substrat, les deux pouvant suivre l'enseignement de l'invention ou seulement l'un des deux. Le revêtement

25 anti-reflets de l'invention peut aussi avoir d'autres propriétés, notamment celle de filtrer les rayons ultraviolets, par exemple en incorporant de l'oxyde de cérium dans au moins une de ses couches.

## REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement anti-reflets fait d'un empilement de couches minces, d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à base de matériau diélectrique, **caractérisé en ce qu'au** moins une des couches minces à fort indice comprend de l'oxyde de titane qui est modifié de façon à abaisser son indice de réfraction jusqu'à une valeur d'au plus 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,38 et de préférence jusqu'à des valeurs comprises entre 2,25 et 2,38 .
- 5 2. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane est modifié chimiquement par incorporation d'azote.
3. Substrat selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxyde de titane est modifié chimiquement par incorporation d'au moins un métal « dopant » Me dont l'oxyde a un indice de réfraction inférieur à celui de l'oxyde de titane, notamment un indice d'au plus 2,3, de préférence compris entre 1,9 et 2,2.
- 15 4. Substrat selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** le métal « dopant » Me est choisi parmi : Ta, Zr, Sn, In, Zn.
5. Substrat selon l'une des revendications 3 ou 4, **caractérisé en ce**
- 20 **que** le pourcentage atomique du (des) métal (métaux) « dopant(s) » par rapport au titane dans la couche à base d'oxyde de titane modifié  $\Sigma\text{Me}/\text{Ti}$  est d'au plus 40%, notamment d'au plus 30%, de préférence entre 0,1 et 20%.
6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**
- 25 **en ce que** l'oxyde de titane est modifié physiquement, par abaissement de sa densité/augmentation de sa porosité.
7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé**
- en ce que** la couche mince comprenant de l'oxyde de titane fait partie d'un multi-couche à haut indice associant à celle-ci au moins une autre couche
- 30 à indice élevé mais d'au plus 2,3, de façon à abaisser l'indice de réfraction « global » dudit multi-couche.
8. Substrat selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** l'autre ou les autres couches à fort indice du multi-couche ont un indice compris

entre 1,9 et 2,2, et notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) choisis parmi l'oxyde de tantale, de zirconium, d'étain, d'indium, de zinc ou à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ .

9. Substrat selon la revendication 7 ou la revendication 8,  
5 *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat.

10. Substrat selon l'une des revendications 7 à 9, *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle  
10 comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches comprenant une différence d'indice de réfraction, en valeurs absolues, comprise entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes,  
15 *caractérisé en ce que* les couches à faible indice sont d'indice compris entre 1,30 et 1,65 et notamment choisies à base d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, éventuellement halogénés, notamment à base d'un mélange  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour la dernière couche du revêtement anti-reflets.

20 12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le revêtement anti-reflets est sous forme d'un empilement (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n = 2$  ou  $3$ .

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes,  
25 *caractérisé en ce qu'au moins* une séquence (couche à fort indice/couche à faible indice) du revêtement anti-reflets, notamment la première à compter du substrat, est remplacée par une couche d'indice de réfraction intermédiaire, notamment d'indice compris entre 1,65 et 1,85.

14. Substrat selon la revendication 14, *caractérisé en ce que* la  
30 couche d'indice de réfraction intermédiaire est à base d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain, de zinc, de titane, de tantale.

15. Vitrage monolithique, feuilleté ou multiple à lame(s) de gaz intercalaire(s), *caractérisé en ce qu'il* incorpore le substrat à revêtement

anti-reflets selon l'une des revendications précédentes.

16. Vitrage selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** sur le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou sur au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage, est déposée une couche (ou un  
5 empilement de couches) à fonction anti-solaire, absorbant, anti-ultraviolet, anti-statique, bas-émissive, chauffante ou anti-salissures et/ou une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou hydrophile à fonction anti-buée, ou encore une couche d'argenture à fonction miroir.

10 17. Vitrage selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage est en verre extra-clair, ou en verre teinté dans la masse, éventuellement trempé ou armé, ou bombé ou plié, et éventuellement filtrant les ultraviolets.

15 18. Vitrage selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce que** le substrat muni du revêtement anti-reflets ou au moins un des autres substrats éventuels constitutifs dudit vitrage est en matériau polymère transparent, notamment en polyacrylate tel que le PMMA.

19. Application des substrats (1) à revêtement anti-reflets (6) selon  
20 l'une des revendications 1 à 15 ou des vitrages selon l'une des revendications 16 à 18 à la fabrication de vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment, ou de verres de protection d'objets du type tableaux, de vitrages automobiles du type parebrise feuilleté, de miroirs, tout type d'écran de visualisation tels que des écrans anti-éblouissement pour  
25 ordinateurs, de verre décoratif, de vitrine, de mobilier verrier du type comptoir de magasin ou vitrine réfrigérée.

entre 1,9 et 2,2, et notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) choisis parmi l'oxyde de tantale, de zirconium, d'étain, d'indium, de zinc ou à base de nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ .

9. Substrat selon la revendication 7 ou la revendication 8,  
5 **caractérisé en ce que** le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat.

10. Substrat selon l'une des revendications 7 à 9, **caractérisé en ce que** le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle  
10 comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches comprenant une différence d'indice de réfraction, en valeurs absolues, comprise entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les couches à faible indice sont d'indice compris  
15 entre 1,30 et 1,65 et notamment choisies à base d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, éventuellement halogénés, notamment à base d'un mélange  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour la dernière couche du revêtement anti-reflets.

20 12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement anti-reflets est sous forme d'un empilement (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n = 2$  ou  $3$ .

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une séquence (couche à fort  
25 indice/couche à faible indice) du revêtement anti-reflets, notamment la première à compter du substrat, est remplacée par une couche d'indice de réfraction intermédiaire, notamment d'indice compris entre 1,65 et 1,85.

14. Substrat selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la couche d'indice de réfraction intermédiaire est à base d'oxynitrure et/ou  
30 d'oxycarbure de silicium ou d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain, de zinc, de titane, de tantale.

15. Vitrage monolithique, feuilleté ou multiple à lame(s) de gaz intercalaire(s), **caractérisé en ce qu'il** incorpore le substrat à revêtement

anti-reflets selon l'une des revendications précédentes.

16. Vitrage selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** sur le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou sur au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage, est déposée une couche (ou un empilement de couches) à fonction anti-solaire, absorbant, anti-ultraviolet, anti-statique, bas-émissive, chauffante ou anti-salissures et/ou une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou hydrophile à fonction anti-buée, ou encore une couche d'argenture à fonction miroir.

17. Vitrage selon la revendication 15 ou la revendication 16, **caractérisé en ce que** le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage est en verre extra-clair, ou en verre teinté dans la masse, éventuellement trempé ou armé, ou bombé ou plié, et éventuellement filtrant les ultraviolets.

18. Vitrage selon l'une des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce que** le substrat muni du revêtement anti-reflets ou au moins un des autres substrats éventuels constitutifs dudit vitrage est en matériau polymère transparent, notamment en polyacrylate tel que le PMMA.

19. Application des substrats (1) à revêtement anti-reflets (6) selon l'une des revendications 1 à 15 ou des vitrages selon l'une des revendications 16 à 18 à la fabrication de vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment, ou de verres de protection d'objets du type tableaux, de vitrages automobiles du type parebrise feuilleté, de miroirs, tout type d'écran de visualisation tels que des écrans anti-éblouissement pour ordinateurs, de verre décoratif, de vitrine, de mobilier verrier du type comptoir de magasin ou vitrine réfrigérée.

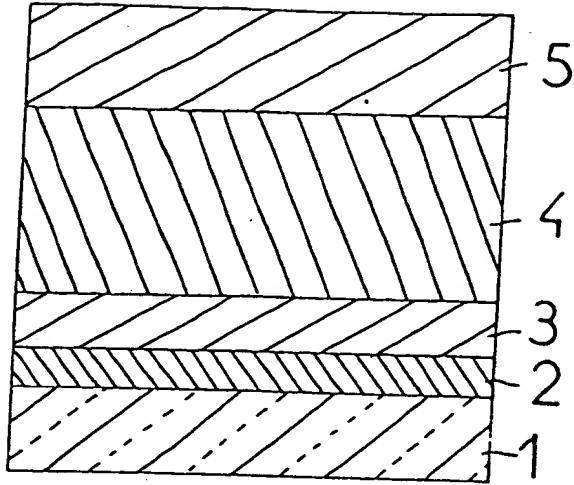


FIG-1

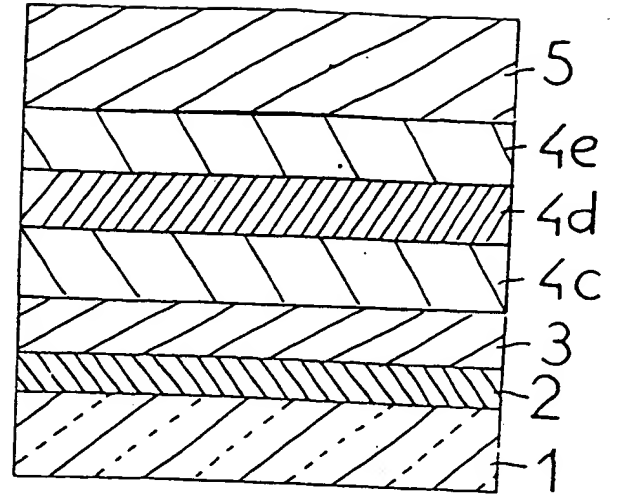


FIG-4

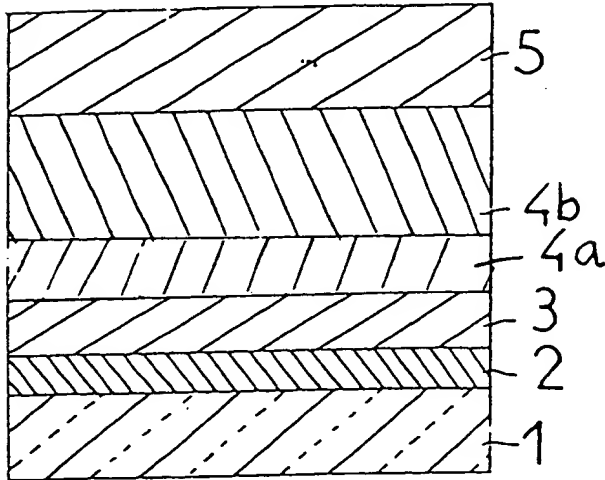


FIG-3

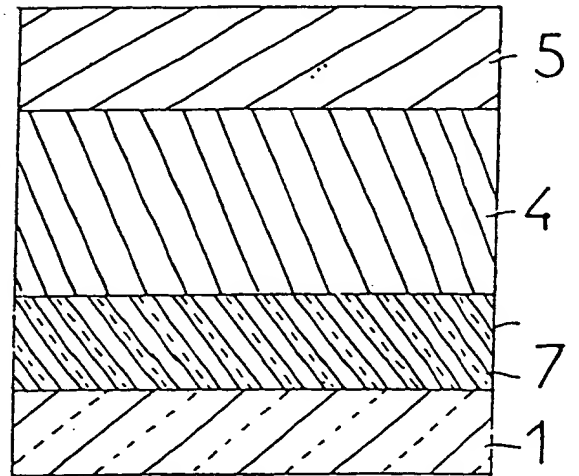


FIG-2



## REVENDEICATIONS

1. Substrat transparent comportant sur au moins une de ses faces un revêtement anti-reflets fait d'un empilement de couches minces, d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, notamment à base de matériau diélectrique, *caractérisé en ce qu'au* moins une des couches minces à fort indice comprend de l'oxyde de titane déposé par pulvérisation cathodique qui est modifié de façon à abaisser son indice de réfraction jusqu'à une valeur d'au plus 2,40, notamment jusqu'à une valeur d'au plus 2,38 et de préférence jusqu'à des valeurs comprises entre 2,25 et 2,38 .
2. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* l'oxyde de titane est modifié chimiquement par incorporation d'azote.
3. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* l'oxyde de titane est modifié chimiquement par incorporation d'au moins un métal « dopant » Me dont l'oxyde a un indice de réfraction inférieur à celui de l'oxyde de titane, notamment un indice d'au plus 2,3, de préférence compris entre 1,9 et 2,2.
4. Substrat selon la revendication 3, *caractérisé en ce que* le métal « dopant » Me est choisi parmi : Ta, Zr, Sn, In, Zn.
5. Substrat selon l'une des revendications 3 ou 4, *caractérisé en ce que* le pourcentage atomique du (des) métal (métaux) « dopant(s) » par rapport au titane dans la couche à base d'oxyde de titane modifié  $\Sigma \text{Me}/\text{Ti}$  est d'au plus 40%, notamment d'au plus 30%, de préférence entre 0,1 et 20%.
6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'oxyde de titane est modifié physiquement, par abaissement de sa densité/augmentation de sa porosité.
7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche mince comprenant de l'oxyde de titane fait partie d'un multi-couche à haut indice associant à celle-ci au moins une autre couche à indice élevé mais d'au plus 2,3, de façon à abaisser l'indice de réfraction « global » dudit multi-couche.
8. Substrat selon la revendication 7, *caractérisé en ce que* l'autre ou les autres couches à fort indice du multi-couche ont un indice compris entre 1,9 et 2,2, et notamment choisies à base d'oxyde(s) métallique(s) choisis parmi l'oxyde de tantale, de zirconium, d'étain, d'indium, de zinc ou à base de nitrure de

silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou de nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ .

9. Substrat selon la revendication 7 ou la revendication 8, *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches présentant une différence d'indices de réfraction  $\Delta i$  négative en partant du substrat.

10. Substrat selon l'une des revendications 7 à 9, *caractérisé en ce que* le multi-couche comprend deux couches contiguës dont celle comprenant de l'oxyde de titane, ces deux couches comprenant une différence d'indice de réfraction, en valeurs absolues, comprise entre 0,1 et 0,6, notamment entre 0,4 et 0,5 et de préférence supérieure à 0,4.

11. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* les couches à faible indice sont d'indice compris entre 1,30 et 1,65 et notamment choisies à base d'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , d'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'oxyfluorure d'aluminium  $\text{AlO}_x\text{F}_y$ , de fluorure d'aluminium  $\text{AlF}_3$ , de fluorure de magnésium  $\text{MgF}_2$  ou de leurs mélanges, éventuellement halogénés, notamment à base d'un mélange  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  pour la dernière couche du revêtement anti-reflets.

12. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le revêtement anti-reflets est sous forme d'un empilement (couche à fort indice/couche à faible indice) $_n$ , avec  $n = 2$  ou  $3$ .

13. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'*au moins une séquence (couche à fort indice/couche à faible indice) du revêtement anti-reflets, notamment la première à compter du substrat, est remplacée par une couche d'indice de réfraction intermédiaire, notamment d'indice compris entre 1,65 et 1,85.

14. Substrat selon la revendication 13, *caractérisé en ce que* la couche d'indice de réfraction intermédiaire est à base d'oxynitrure et/ou d'oxycarbure de silicium ou d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'étain, de zinc, de titane, de tantale.

15. Vitrage monolithique, feuilleté ou multiple à lame(s) de gaz intercalaire(s), *caractérisé en ce qu'il* incorpore le substrat à revêtement anti-reflets selon l'une des revendications précédentes.

16. Vitrage selon la revendication 15, *caractérisé en ce que* sur le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou sur au moins un des autres

substrats constitutifs dudit vitrage, est déposée une couche (ou un empilement de couches) à fonction anti-solaire, absorbant, anti-ultraviolet, anti-statique, bas-émissive, chauffante ou anti-salissures et/ou une couche organique hydrophobe à fonction anti-pluie ou hydrophile à fonction anti-buée, ou encore

5 une couche d'argenture à fonction miroir.

17. Vitrage selon la revendication 15 ou la revendication 16, *caractérisé en ce que* le substrat (1) muni du revêtement anti-reflets (6) ou au moins un des autres substrats constitutifs dudit vitrage est en verre extra-clair, ou en verre teinté dans la masse, éventuellement trempé ou armé, ou bombé ou plié, et

10 éventuellement filtrant les ultraviolets.

18. Vitrage selon l'une des revendications 15 à 17, *caractérisé en ce que* le substrat muni du revêtement anti-reflets ou au moins un des autres substrats éventuels constitutifs dudit vitrage est en matériau polymère transparent, notamment en polyacrylate tel que le PMMA.

15 19. Application des substrats (1) à revêtement anti-reflets (6) selon l'une des revendications 1 à 15 ou des vitrages selon l'une des revendications 16 à 18 à la fabrication de vitrages intérieurs ou extérieurs de bâtiment, ou de verres de protection d'objets du type tableaux, de vitrages automobiles du type pare-brise feuilleté, de miroirs, tout type d'écran de visualisation tels que des écrans anti-

20 éblouissement pour ordinateurs, de verre décoratif, de vitrine, de mobilier verrier du type comptoir de magasin ou vitrine réfrigérée.